

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 6月27日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-194509

[ST.10/C]:

[JP2001-194509]

出 願 人

Applicant(s):

石塚硝子株式会社

2002年 1月18日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造

出証番号 出証特2001-3116234

【書類名】 特許願

【整理番号】 AX0119307I

【提出日】 平成13年 6月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08K 3/28

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市昭和区高辻町 1 1 番 1 5 号 石塚硝子株式会社内

【氏名】 吉田 宜史

【特許出願人】

【識別番号】 000198477

【氏名又は名称】 石塚硝子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100095751

【弁理士】

【氏名又は名称】 菅原 正倫

【電話番号】 052-212-1301

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2001- 23768

【出願日】 平成13年 1月31日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003388

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9715225

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 難燃性付与用複合材料、及び難燃性高分子複合材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高分子材料を主体として構成される難燃性付与の対象物（以下、難燃性付与対象物とも言う）中に分散させるか又は表面に定着させることにより当該対象物に難燃性を付与するために使用され、 $N \times O_y$ （ x, y は自然数）で表される基と、加熱により水を生成する水系基とを含むことを特徴とする難燃性付与用複合材料。

【請求項 2】 前記 $N \times O_y$ （ x, y は自然数）で表される基は、次亜硝酸塩又は亜硝酸塩又は硝酸塩、もしくはそれらの誘導体として含有されている請求項 1 に記載の難燃性付与用複合材料。

【請求項 3】 上記次亜硝酸塩又は亜硝酸塩又は硝酸塩は、非金属性である請求項 2 に記載の難燃性付与用複合材料。

【請求項 4】 前記加熱により水を生成する水系基は、水酸基及び／又は結晶水を含む水系化合物、もしくはその誘導体として含有されている請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の難燃性付与用複合材料。

【請求項 5】 前記水系基は金属水酸化物である請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の難燃性付与用複合材料。

【請求項 6】 前記水系基は、その組成中に複数の金属元素を含む化合物である請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の難燃性付与用複合材料。

【請求項 7】 前記水系基は水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムの少なくともいずれかを主成分とするものである請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の難燃性付与用複合材料。

【請求項 8】 前記水系基は水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムから選択される 2 以上の混合物である請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載の難燃性付与用複合材料。

【請求項 9】 加熱により燃焼阻害性気体を分解生成する請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載の難燃性付与用複合材料。

【請求項 10】 前記燃焼阻害性気体として、窒素を含有するものが生成さ

れる請求項 9 記載の難燃性付与用複合材料。

【請求項 1 1】 請求項 1 ないし 1 0 のいずれかに記載の難燃性付与用複合材料を、高分子材料からなる基質中に分散させたことを特徴とする難燃性高分子複合材料。

【請求項 1 2】 請求項 1 ないし 1 0 のいずれかに記載の難燃性付与用複合材料を、高分子材料からなる基質の表面に定着したことを特徴とする難燃性高分子複合材料。

【請求項 1 3】 加熱により燃焼阻害性気体を分解生成する請求項 1 1 又は 1 2 に記載の難燃性高分子複合材料。

【請求項 1 4】 前記燃焼阻害性気体として、窒素を含有するものが生成される請求項 1 3 に記載の難燃性高分子複合材料。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、樹脂等から構成される材料に対し高い難燃性を付与することが可能な難燃性付与用複合材料、及び難燃性高分子複合材料に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

樹脂材料は、化学的、物理的に優れた性能を有し、成形性及び加工性にも優れていることにより、広範囲な分野で使用され、需要が伸びているが、殆どの樹脂材料は燃えやすいのが大きな欠点であるため、その使用が制限されており、樹脂材料の難燃化が望まれている。

【 0 0 0 3 】

樹脂材料を難燃化するための難燃剤としては、ハロゲン系難燃剤が主流であるが、ハロゲン系難燃剤から発生するダイオキシンやフランの問題から環境保護上好ましくなく、エコロジカルな難燃剤の開発、実用化が望まれている。ノンハロゲン系のリン系難燃剤もリンの水素化物であるホスフィンが発生し、好ましくない。

【 0 0 0 4 】

また、水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウム等の無機系難燃剤があり、水酸化アルミニウムは低有害性、低発煙性、電気絶縁性も良好、しかも低コストであるため難燃剤の中では需要量も多い。しかし、問題点として機械的性質、耐水性の低下、多量（150部以上）配合するためのコンパウンドの粘度上昇、400℃以上の高温での難燃効果が低いこと、あるいは成形加工温度が高い樹脂の加工時に脱水発泡し易い等がある。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記した従来の問題点を解決して、低添加量で高い難燃性付与が可能な難燃性付与用複合材料と、それを含む難燃性高分子複合材料とを安価に提供することを課題とする。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段及び作用・効果】

上記課題を解決するために、本発明の難燃性付与用複合材料は、

高分子材料を主体として構成される難燃性付与の対象物（以下、難燃性付与対象物とも言う）中に分散させるか又は表面に定着させることにより当該対象物に難燃性を付与するために使用され、 $NxOy$ （ x 、 y は自然数）で表される基と、加熱により水を生成する水系基とを含むことを特徴とする。

【 0 0 0 7 】

このような $NxOy$ （ x 、 y は自然数）で表される基と、加熱により水を生成する水系基（水成分生成基）とを含む難燃性付与用複合材料は、樹脂等の難燃性付与対象材料に対して混入ないし定着等により複合（添加）することができる。この場合、例えば難燃性付与対象材料に高熱（例えば500℃以上）が付与された場合に、水系基による難燃性の付与効果と、高熱により $NxOy$ （ x 、 y は自然数）で表される基に基づいて生成する窒素含有の燃焼阻害性気体による難燃性の付与効果とが相俟って、難燃性付与対象材料に対して高い難燃性を付与することが可能となる。具体的には、例えばUL94燃焼性試験（本明細書では、第5版：1996年10月26日によるものを採用する）にてテストしたときに、V-0～V-2の範囲を充足する難燃性能を付与することが可能となる。

【 0 0 0 8 】

前記 $N \times O_y$ (x, y は自然数) で表される基は、次亜硝酸塩又は亜硝酸塩又は硝酸塩、もしくはそれらの誘導体として含有されているものとすることができる。また、前記加熱により水を生成する水系基は、水酸基又は結晶水を含む水系化合物 (水和系化合物あるいは含 OH 系化合物として捉えることもできる)、もしくはその誘導体として含有されているものとすることができる。さらに、本発明の難燃性付与用複合材料は、前記 $N \times O_y$ (x, y は自然数) で表される基を含む化合物を、前記加熱により水を生成する水系基を含む化合物と反応させたものとして含むものとすることができる。具体的には、水酸化物と硝酸を反応させて得られる硝酸系複合化合物、例えば同一分子中に水酸基及び又は結晶水を含む基と、 $N \times O_y$ (x, y は自然数) で表される基とを少なくとも含む化合物とすることができる。

【 0 0 0 9 】

上記次亜硝酸塩又は亜硝酸塩又は硝酸塩は、例えば、次亜硝酸ナトリウム、亜硝酸アンモニウム、亜硝酸カリウム、亜硝酸銀、亜硝酸ナトリウム、亜硝酸バリウム、硝酸亜鉛、硝酸アルミニウム、硝酸アンモニウム、硝酸イッテルビウム、硝酸イットリウム、硝酸インジウム、硝酸ウラニル、硝酸カドミウム、硝酸カリウム、硝酸ガリウム、硝酸カルシウム、硝酸銀、硝酸クロム、硝酸コバルト、硝酸ジルコニウム、硝酸水銀、硝酸スズ、硝酸ストロンチウム、硝酸セシウム、硝酸セリウム、硝酸タリウム、硝酸鉄、硝酸銅、硝酸ナトリウム、硝酸鉛、硝酸ニッケル、硝酸尿素、硝酸パラジウム、硝酸バリウム、硝酸ビスマス、硝酸マグネシウム、硝酸マンガン、硝酸リチウム等を用いることができる。

【 0 0 1 0 】

なお、上記次亜硝酸塩又は亜硝酸塩又は硝酸塩は、非金属性とすることができる。この場合、難燃性付与対象材料としての樹脂等が難燃性付与用複合材料の添加により変色 (金属イオンに基づく) する等の問題が解消される。したがって、例えば樹脂等を含む難燃性付与対象材料に対して着色を行う場合にも、所望の色調に簡便に着色することが可能となり得る。また、例えば樹脂等を含む難燃性付与対象材料を成形した場合、成形後の材料が変色する問題が生じる場合があった

が、本発明の難燃性付与用複合材料を用いることにより該問題が解消され、成形時の変色が生じ難くなる。具体的に、例えば非金属性の硝酸アンモニウム (NH_4NO_3) は、安価でしかも難燃性及び変色抑制の効果が大きく、本発明に用いる硝酸塩として適している。

【 0 0 1 1 】

上記水系化合物としては金属水酸化物、具体的には水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムの少なくともいずれかを主成分とするものを例示することができる。この場合、当該水系化合物の上記難燃性効果は一層高いものとなる。なお、前記水系化合物は水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムから選択される2以上の混合物として用いることも可能である。なお、該水系化合物は、その組成中に複数の金属元素を含む化合物とすることができる。例えば、カルシウム・アルミネート水和物 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、ハイドロタルサイト ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 等を例示することができる。この場合、ハイドロタルサイト ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) は、水酸基及び結晶水を含み、複数の金属元素を組成中に含む化合物とされている。

【 0 0 1 2 】

また、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム以外にも、例えば、水酸化亜鉛、水酸化セリウム、水酸化鉄、水酸化銅、水酸化チタン、水酸化バリウム、水酸化ベリリウム、水酸化マンガン、水酸化ストロンチウム、水酸化ジルコニウム、水酸化ガリウム等を例示することができる。さらに、結晶水を含む化合物（含水塩、水和物）として、硫酸銅水和物 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、塩化クロム水和物 ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硫酸ニッケル水和物 ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 等を例示することができる。

【 0 0 1 3 】

上記難燃性付与用複合材料は、加熱により燃焼阻害性気体を分解生成するものとしてすることができる。この場合、難燃性付与対象材料に高熱が付与された場合に、燃焼阻害性気体が発生し、該燃焼阻害性気体が難燃性付与対象材料への難燃効果をさらに向上させる。この難燃性向上は、燃焼阻害性気体により燃焼のための酸素が、難燃性付与対象材料付近において相対的に減少するためであると推測さ

れる。具体的に、燃焼阻害性気体としては、 N_xO_y (x, y は自然数) で表される基に基づいて生成する窒素を含有するものとすることができる。この場合、例えば窒素含有ガスとして N_2 ガスや NO_2 ガス、 NO ガス、 N_2O ガス等が発生し、これが難燃性付与対象材料への難燃効果をさらに向上させる。

【 0 0 1 4 】

次に、本発明の難燃性高分子複合材料は、上記難燃性付与用複合材料を高分子材料からなる基質中に分散、もしくは基質表面に定着したことを特徴とする。この難燃性高分子複合材料は、上述したように高い難燃性を示すとともに、上記難燃性付与用複合材料を用いているため、その高分子材料本来の性質を損なうこともなく、また、良好な成形性を保ったものとなり得る。一方、難燃性高分子複合材料の製造に使用され、未硬化の熱硬化性樹脂を含有する主剤と、該主剤を硬化させるための硬化剤とからなり、前記難燃性付与用複合材料を前記主剤又は硬化剤の少なくともいずれかに配合されてなり、前記主剤と前記硬化剤とを混合することにより、熱硬化性樹脂を基質としてこれに前記難燃性付与用複合材料を分散させた難燃性高分子複合材料が得られるようにした難燃性高分子複合材料製造用組成物を提供することもできる。さらに、難燃性付与用複合材料が高分子基質中に分散された粒状成形物として構成され、個々の粒状成形物よりも大体積の二次形状に再成形するために使用される難燃性高分子複合材料成形体製造用マスターバッチを提供することもできる。

【 0 0 1 5 】

なお、本発明の難燃性付与用複合材料は、従来からある無機系及び／又は有機系の難燃剤（難燃材料）とを組み合わせる構成することもできる。具体的に、このような無機系及び／又は有機系の難燃剤としては、例えば、エコロジカルなノンハロゲン系難燃材料である白雲母、金雲母、黒雲母、絹雲母等の雲母類、カオリン、滑石、沸石、ホウ砂、ダイアスポア、石膏等の鉱物類、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化アンチモン、二酸化珪素等の金属系酸化物、炭酸カルシウム等の金属化合物、ホウ酸亜鉛、硫化亜鉛、スズ酸亜鉛等の亜鉛系難燃材料、赤燐、リン酸エステル、ポリリン酸アンモニウム等のリン系化合物、低融点ガラスを含んで構成されるガラス系難燃材料等に代表される無機系難燃材料、及び

リン系、シリコン系、窒素系の有機系難燃材料、さらには金属粉末等を用いることができる。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を、図面に示す実施例を参照して説明する。

図1は、本発明の難燃性付与用複合材料を複合した難燃性高分子複合材料からなるマスターバッチの製造方法の一例を、マスターバッチ粒子の種々の形態とともに示す模式図である。難燃性付与用複合材料として、 $N \times O_y$ (x, y は自然数)で表される基を含む硝酸アンモニウム粉末(非金属性硝酸化合物)10と、加熱により水(H_2O)を生成する水系基(例えば、水酸基又は結晶水等)を含む水酸化アルミニウム(水系化合物)39とを、基質となるべき高分子材料(本実施例では、熱可塑性樹脂を使用している)41中に配合・混練し、コンパウンド531が得られる。なお、難燃性付与用複合材料は、予め硝酸アンモニウム粉末10と、水酸化アルミニウム粉末39とを所定の配合比で混ぜ合わせたものを用いることもできる。

【0017】

コンパウンド531は、例えばペレット等の粒状に成形することによりマスターバッチ粒子32とすることができる。マスターバッチ粒子32は、例えば球換算した直径による寸法にて0.1~10mm程度(例えば1~4mm程度)の大きさを有するものである。マスターバッチ粒子32の形状は、特に限定されるものではないが、例えば図1(b)に示すように、軟化させたコンパウンドをストランド状に押し出して、これを所定長に切断することにより、柱状(例えば円柱状)形態の粒子を得ることができる。なお、図1(c)及び(d)は、マスターバッチ粒子32の別の形状例を示しており、前者は球状のもの(例えば型成形等により製造できる)、後者はフレーク状のもの(例えばシート状物の破碎・整粒により製造できる)を示すが、これに限定されるものではない。

【0018】

なお、硝酸アンモニウム粉末(硝酸アンモニウム粒子)10には、表面処理を施すことができる。例えば、表面処理剤として、少なくとも炭素成分を含有し、

高分子材料 4 1 と硝酸アンモニウム粉末（硝酸アンモニウム粒子） 1 0 との親和性を向上させることが可能なものを用いることができる。具体的には、シラン系、チタネート系、アルミニウム系、ジルコアルミニウム系、脂肪酸系、油脂系、ワックス類、界面活性剤類のうちのいずれかを用いることが可能である。

【 0 0 1 9 】

その表面処理の一例として、珪素成分及び／又は金属成分と酸素とを含有し、例えば加熱によりガラス質セラミックスを生じるガラス前駆体組成物をゾルゲル法によりコーティングすることが可能である。図 2 は、その硝酸アンモニウム粒子 1 0 へのコーティングの態様を概念的に示す模式図である。硝酸アンモニウム粒子 1 0 の表面には、ガラス前駆体組成物 2 が複合化されており、粒子 1 0 は模式的に球状に描いているが、製法により形状は種々に変化し、必ずしも球状とはならないことも多い。ガラス前駆体組成物 2 と硝酸アンモニウム粒子 1 0 との複合化の形態は、例えば、図 2（a）に示すように、ガラス前駆体組成物 2 が硝酸アンモニウム粒子 1 0 の表面をほぼ全体にわたって均一に被覆された状態や、図 2（b）に示すように、硝酸アンモニウム粒子 1 0 の表面にガラス前駆体組成物 2 が部分的に付着し、一部の表面が未被覆となって露出している形態であってもよい。また、図 2（a）に示した球状の硝酸アンモニウム粒子 1 0 を粉碎又は解砕させた形状の、例えば図 2（c）のような構成の不定形の硝酸アンモニウム粒子 1 0 となることもある。いずれにしろ、上記のような硝酸アンモニウム粒子 1 0 と、図 1 に示した水酸化アルミニウム粉末 3 9 とを例えば高分子材料等からなる難燃性付与対象材料の基質に複合化（基質中への分散及び／又は表面定着）することで、該難燃性付与対象材料に難燃性を付与することが可能となる。

【 0 0 2 0 】

図 2（a）において、硝酸アンモニウム粒子 1 0 に被膜ないし付着されたガラス前駆体組成物 2 の厚さは、例えば 0. 0 1 ～ 1. 0 μ m 程度とされる。このような硝酸アンモニウム粒子 1 0 と、上記水酸化アルミニウム粒子 3 9（図 1 参照）とを含む難燃性付与用複合材料は、難燃性付与効果が大きく、該難燃性付与用複合材料 1 0 の量が、例えば高分子材料等の難燃性付与対象材料に対して 1 0 ～ 1 0 0 重量部、好ましくは 3 0 ～ 8 0 重量部程度の少量添加で十分な難燃性を付

与することが可能である。この場合、少量添加であるため、樹脂等の難燃性付与対象材料の物性変化も少なく、また、コスト面でも大幅な削減が可能となる。

【 0 0 2 1 】

以下、図 1 に示したマスターバッチを用いた成形体（二次成形体）の製造方法を、図 3 に示すような射出成形を採用する場合を例にとって説明する。なお、成形方法は、その目的に応じて種々の公知のものを採用可能なことは言うまでもなく、例えば、圧縮成形、トランスファ成形、押出成形、ブロー成形、カレンダー成形、積層成形、シートフォーミング等の方法により成形体を得ることが可能である。

図 3 において、射出成形装置 5 0 1 は、成形部 5 0 2、その成形部 5 0 2 に溶融樹脂を供給するスクリュ式射出装置等の射出装置 5 0 3 等により構成される。成形部 5 0 2 は、金型 5 0 5、その金型 5 0 5 を型締め及び型開きするための、カムもしくはクランク機構等の機械式駆動機構や油圧シリンダ等の流体圧機構等で構成される駆動機構 5 0 6 を備えるとともに、溶融樹脂を金型 5 0 5 に供給するランナ 5 2 1 には、スプル 5 0 3 a を介して射出装置 5 0 3 の射出ノズル 5 0 3 b が接続されている。

【 0 0 2 2 】

射出装置 5 0 3 は、バンドヒータ 5 0 8 等の熱源で加熱される加熱シリンダ 5 0 7 内に、シャフト 5 1 2 を介して油圧モータ 5 1 3 により駆動される供給用のスクリュ 5 0 9 が収容され、これにマスターバッチ P を供給するホッパ 5 1 0 が備えられたものである。スクリュ 5 0 9 を回転させることによりホッパ 5 1 0 からマスターバッチ P が供給され、加熱シリンダ 5 0 7 内で加熱により高分子材料基質が溶融されて溶融コンパウンドとなり、溜まり部 5 0 7 a 内に溜められる。その後、スクリュ 5 0 9 を油圧シリンダ 5 1 1 により所定距離前進させると、ノズル 5 0 3 b からランナ 5 2 1 を通って金型 5 0 5 内に所定量の溶融コンパウンドが射出される。

【 0 0 2 3 】

図 4 に示すように、金型 5 0 5 のキャビティ 5 0 5 a 内に射出された溶融コンパウンド C は、高分子材料基質が凝固することにより本発明の難燃性付与用複合

材料が複合された高分子複合材料となり、これを型開きすることにより、キャビティ形状に対応した高分子複合材料成形体としての二次成形体 36 が得られる。

【0024】

なお、図 5 (a) に示すように、マスターバッチ粒子 32 を単独で使用して成形体を得るようにしてもよいが、同図 (b) に示すように、マスターバッチ粒子の高分子基質と同材質あるいは異材質の高分子材料からなる希釈高分子材料粒子 40 を適量配合することにより、複合粒子の含有率が、マスターバッチ粒子 32 中の含有率よりも小さい二次成形体を製造することもできる。この場合、二次成形体中の複合粒子の含有率は、マスターバッチ粒子 32 中の複合粒子の含有率と、そのマスターバッチ粒子 32 に対する希釈高分子材料粒子 40 の配合比率によって定まる。

【0025】

なお、このような希釈用のマスターバッチ粒子中の複合粒子の含有率は、例えば重量比率にて 20～67 重量%と高いが、複合粒子をこのような高い含有率にて基質中に均一分散させるために、分散剤を配合することが望ましい。分散剤としては、例えば金属セッケンを好適に使用することができる。金属セッケン分は、例えば有機酸成分が、ナフテン酸（ナフテート）、ラウリン酸（ラウレート）、ステアリン酸（ステアレート）、オレイン酸（オレエート）、2-エチルヘキサニック酸（オクテート）、あまに油あるいは大豆油脂肪酸（リノレート）、トール油（トーレート）、ロジン等（レジネート）からなるものを例示できる。また、金属の種類は下記のようなものを例示できる。

- ・ナフテネート系（Al、Ca、Co、Cu、Fe、Pb、Mn、Zn等）
- ・レジネート系（Al、Ca、Co、Cu、Fe、Pb、Mn、Zn等）
- ・リノレート系（Co、Fe、Pb、Mn等）
- ・ステアレート系（Ca、Zn等）
- ・オクテート系（Ca、Co、Fe、Pb、Mn、Zn等）
- ・トーレート系（Ca、Co、Fe、Pb、Mn、Zn等）

これらのうち、ステアリン酸 Cu やステアリン酸 Zn を、分散効果に特に優れる金属セッケンの具体例として挙げることができる（ステアリン酸処理）。なお、

金属セッケンの複合材料中への配合量は、多すぎると材料強度や均質性に問題が生じ、少なすぎると分散効果が不十分となるので、これらの不具合が生じないように、例えば0.01～3重量%（例えば0.3重量%）の範囲内にて選定するのがよい。

【0026】

なお、上記の例以外にも、例えば硝酸アンモニウム粉末10と高分子材料41とを配合したマスターバッチA（図示略）と、水酸化アルミニウム粉末39と高分子材料41とを配合したマスターバッチB（図示略）とを予め用意し、各マスターバッチA、Bを混ぜ合わせて成形体を得ることも可能である。さらに、マスターバッチAと水酸化アルミニウム粉末39を配合して成形体を得たり、マスターバッチBと硝酸アンモニウム粉末10を配合して成形体を得たりすることも可能である。

【0027】

なお、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂（ウレタンゴムを含む）あるいはシリコン樹脂など、未硬化樹脂成分が含有される主剤と、その未硬化樹脂成分を硬化させるための硬化剤とからなる2液混合型の注型樹脂材料、接着剤あるいは塗料を、本発明の難燃性付与用複合材料が複合された難燃性高分子複合材料として構成することも可能である。具体的には、この目的のため、未硬化樹脂成分を含有する主剤と、その未硬化樹脂成分を硬化させるための硬化剤とから構成され、難燃性付与用複合材料を主剤又は硬化剤の少なくともいずれかに配合されてなり、主剤と硬化剤とを混合することにより、熱硬化性樹脂を基質としてこれに難燃性付与用複合材料を分散させた難燃性高分子複合材料が得られるようにした難燃性高分子複合材料製造用組成物を使用することができる。

【0028】

図6に、その具体例についてエポキシ樹脂の場合を例にとって説明する。すなわち、主剤550は、例えばビスフェノール系の未硬化エポキシ樹脂成分中に、難燃性付与用複合材料と、必要に応じて難燃助剤、充填剤、顔料や染料等の着色剤あるいは分散剤等を配合したものであり、適当な溶媒により粘度調整がなされている。一方、硬化剤551は、アミンやイソシアナート、酸無水物などの硬化

成分を溶媒中に溶解ないしは分散させたものである。そして、使用する直前に（a）に示すように両剤 5 5 0，5 5 1 を所定比率にて混合し、混合組成物 5 5 2 のポットライフ時間内に目的に応じた処置を行う。すなわち、混合組成物 5 5 2 を注型用樹脂材料として使用する場合は、（b）に示すようにこれを型 5 5 3 に注型して硬化させることにより、所期の形状の難燃性高分子複合材料成形体を得る。また、混合組成物 5 5 2 を塗料として使用する場合は、（c）に示すようにこれを被塗装物 5 5 4 の塗装面に塗布して硬化させることにより、難燃性高分子複合材料塗膜 5 5 5 を得る。さらに、混合組成物 5 5 2 を接着剤として使用する場合は、（d）に示すようにこれを被接着物 5 5 6 a，5 5 6 b の接着面に塗布して貼り合わせる、難燃性接着層 5 5 7 により被接着物 5 5 6 a，5 5 6 b が接着された接着構造が得られる。

【 0 0 2 9 】

次に、難燃性付与用複合材料は高分子基質の表面に定着することも可能である。図 7 は、そのいくつかの例を示している。図 7（a）は、高分子基質 5 0 の表面に形成された接着樹脂層 5 6 0 を介して硝酸アンモニウム粒子 1 0 と水酸化アルミニウム粒子 3 9 とを接着形態により定着する例を示す。なお、高分子基質 5 0 中に、さらに硝酸アンモニウム粒子 1 0 と水酸化アルミニウム粒子 3 9 とを分散させておいてもよい（以下も同様）。また、図 7（b）に示すように、定着された硝酸アンモニウム粒子 1 0 と水酸化アルミニウム粒子 3 9 との表面側を、さらに樹脂等によるオーバーコート 5 6 1 で覆うようにしてもよい。

【 0 0 3 0 】

図 7（c）では、例えば成形金型 5 0 5 のキャビティの内面に硝酸アンモニウム粒子 1 0 と水酸化アルミニウム粒子 3 9 とを塗布しておき、次いでキャビティ内を溶融樹脂 5 7 0 で満たして凝固させることにより、塗布された硝酸アンモニウム粒子 1 0 と水酸化アルミニウム粒子 3 9 とを成形体 5 3 6 を形成する基質 5 0 の表面に一体化させる例である。図 7（d）は、硝酸アンモニウム粒子 1 0 と水酸化アルミニウム粒子 3 9 との表面を定着樹脂層 5 6 2 で予め覆っておき、加熱により定着樹脂層 5 6 2 を軟化させつつ基質 5 0 の表面に付着させて後、樹脂を硬化させることにより、硝酸アンモニウム粒子 1 0 と水酸化アルミニウム粒子

39とを定着する例である。この場合、基質50は、不要な変形が生じない程度の温度にて予熱しておく、と、定着樹脂層562の軟化・付着を容易に行うことができる。図7(e)は、硝酸アンモニウム粒子10と水酸化アルミニウム39とを基質50表面に投射したり、圧入することにより、基質50の表層部に硝酸アンモニウム粒子10と水酸化アルミニウム粒子39とを埋め込む方法である。この場合、基質50の少なくとも表層部を加熱等により軟化させておく、と埋込を容易に行うことができる。

【0031】

【実施例】

本発明の難燃性付与用複合材料について以下の実験を行った。

$NxOy$ (x, y は自然数) で表される基を含む硝酸アンモニウム (硝安) 15g と、加熱により水を生成する水系基を含む水酸化アルミニウム (水アル) 150g と、ポリプロピレン樹脂 (PP) 300g とをそれぞれ混合し、押出・射出成形機にて高分子材料成形体を得た (サンプル1)。また、硝酸アンモニウム (硝安) 60g と、水酸化アルミニウム (水アル) 210g と、ポリエチレン樹脂 (PE) 300g とをそれぞれ混合し、押出・射出成形機にて高分子材料成形体を得た (サンプル2)。さらに、硝酸アンモニウム (硝安) に対し図2に示したゾルゲル法により SiO_2 成分のコーティング処理を施し、上記サンプル1と同様の配合比にて混合し、押出・射出成形機にて高分子材料成形体を得た (サンプル3)。同じく、硝酸アンモニウム (硝安) に対しステアリン酸処理を施し、上記サンプル1と同様に高分子材料成形体を得た (サンプル4)。

【0032】

これら得られたサンプル1～4について、酸素指数法による燃焼試験 (JISK 7201)、及びUL94燃焼性試験 (第5版: 1996年10月26日によるもの)、成形性の良否 (オイル状のメヤニが出てこなければ良好とする)、樹脂への着色の有無 (目視確認)、引張強度 (試験法JISK 7113) について試験した。結果を表1に示す。

【0033】

【表 1】

サンプルNo.	1	2	3	4
使用樹脂	PP	PE	PP	PP
硝安への表面処理	無し	無し	ゾルゲル法によるSiO ₂ コート	ステアリン酸処理
硝安/水アル/樹脂 [重量部]	5/50/100	20/70/100	5/50/100	5/50/100
OI [-]	28.1	24.6	28.1	27.3
UL94評価	V-2	V-2	V-2	V-2
消火時間 (第1回)	7秒	0秒	5秒	8秒
消火時間 (第2回)	6秒	2秒	4秒	7秒
成形性	良好	良好	良好	良好
樹脂への着色	無し	無し	無し	無し
引張り強度 [MPa]	20.6	12.2	21.5	21.3

【0034】

各サンプルともに、酸素指数OI及びUL94の試験において良好な結果を示し、十分な難燃性が付与されていることが分かる。また、成形性も全てにおいて

良好であった。さらに、樹脂への着色も全てのサンプルにおいて見られなかった。引張試験においては特に硝酸アンモニウムに対しゾルゲル法による SiO_2 成分のコーティング、ステアリン酸処理によるコーティングを施したサンプル 3, 4 については、未処理のサンプル 1, 2 に比較して高い結果が得られた。なお、硝酸アンモニウムに代えて亜硝酸アンモニウムを用いて上記と同様の試験を行ったところ、ほぼ同様の良好な結果が得られた。

【 0 0 3 5 】

次に、表 2 に示すように、サンプル 1 において硝酸アンモニウム（硝安）を添加しない場合のサンプル 1 a、及び硝安の代わりに硝酸亜鉛を用いたサンプル 1 b について上記と同様の試験を行い、サンプル 1 との比較検討を行った。

【 0 0 3 6 】

【表 2】

サンプルNo.	1	1a	1b
使用樹脂	PP	PP	PP
難燃剤	硝安	無し	硝酸亜鉛
難燃剤/水アル /樹脂 [重量部]	5/50/100	0/50/100	5/50/100
OI [-]	28.1	22.4	28.1
UL94評価	V-2	効果なし	V-2
消火時間 (第1回)	7秒	60秒以上	8秒
消火時間 (第2回)	6秒	—	6秒
成形性	良好	良好	悪
樹脂への着色	無し	無し	黄変
引張り強度 [MPa]	20.6	21.4	17.2

【0037】

硝安を添加しないサンプル1aは、難燃効果が殆ど得られず、また、硝安の代わりに硝酸亜鉛を用いたサンプル1bは、サンプル1とほぼ同様の難燃効果が得られたものの、成形性の低下、及び樹脂への着色等の問題が生じ、引張強度も低下した。なお、樹脂に対して水酸化アルミニウムのみを添加した場合と、樹脂に対して水酸化アルミニウム及び硝安を添加した場合とにおいて、いずれも白色で変色がみられなかった。この場合、水酸化アルミニウムの色しか呈しないということで樹脂に対して任意の着色が可能であることは自明である。一方、硝安の代わりに金属塩として硝酸亜鉛を用いた場合に変色がみられ、しかもこの変色は温度条件によりその度合いが異なり、樹脂への着色を自由に行うことが困難となり

得る。

【 0 0 3 8 】

次に、表 3 に示すように、サンプル 2 において硝安を添加しない場合のサンプル 2 a、及び硝安の代わりに硝酸亜鉛を用いたサンプル 2 b について上記実施例と同様の試験を行い、サンプル 2 との比較検討を行った。

【 0 0 3 9 】

【表 3】

サンプル No.	2	2a	2b
使用樹脂	PE	PE	PE
難燃剤	硝安	無し	硝酸亜鉛
難燃剤／水アル ／樹脂 [重量部]	20/70/100	0/70/100	5/70/100
OI [-]	24. 6	21. 9	26. 3
UL 9 4 評価	V-2	効果なし	V-2
消火時間 (第 1 回)	0 秒	6 0 秒以上	0 秒
消火時間 (第 2 回)	2 秒	—	3 秒
成形性	良好	良好	悪
樹脂への着色	無し	無し	黄変
引張り強度 [MPa]	12. 2	12. 8	10. 8

【 0 0 4 0 】

硝安を添加しないサンプル 2 a は、難燃効果が殆ど得られず、また、硝安の代わりに硝酸亜鉛を用いたサンプル 2 b は、サンプル 2 とほぼ同様の難燃効果が得られたものの、成形性の低下、及び樹脂への着色等の問題が生じ、引張強度も低下した。

【 0 0 4 1 】

さらに、表 4 に示すように、サンプル 1 において硝酸アンモニウム（硝安）の代わりに硝酸グアニジンを用いたサンプル 5、サンプル 1 において水酸化アルミニウムの代わりに水酸化マグネシウムを用いたサンプル 6、サンプル 6 において硝酸アンモニウムの代わりに硝酸グアニジンを用いたサンプル 7 について上記と同様の試験を行い、サンプル 1 との比較検討を行った。

【 0 0 4 2 】

【表 4】

サンプルNo.	1	5	6	7
使用樹脂	PP	PP	PP	PP
硝酸化合物 (x)	硝酸アンモニウム	硝酸グアニジン	硝酸アンモニウム	硝酸グアニジン
金属水酸化物 (y)	水酸化アルミニウム	水酸化アルミニウム	水酸化マグネシウム	水酸化マグネシウム
x/y/樹脂 [重量部]	5/50/100	5/50/100	5/50/100	5/50/100
OI [-]	28. 1	28. 5	28. 5	28. 1
UL94評価	V-2	V-2	V-2	V-2
消火時間 (第1回)	7秒	8秒	7秒	7秒
消火時間 (第2回)	6秒	6秒	7秒	8秒
成形性	良好	良好	良好	良好
樹脂への着色	無し	無し	無し	無し
引張り強度 [MPa]	20. 6	20. 7	20. 2	20. 6

【0043】

いずれのサンプル1, 5~7も、高い難燃性を示しており、添加による樹脂特

性の低下及び着色の問題も生じない結果となった。以上の結果から、本発明の $N \times O \times y$ (x, y は自然数) で表される基 (例えば硝酸アンモニウム及び/又は亜硝酸アンモニウム、硝酸グアンジン等)、及び加熱により水を生成する水系基 (水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等) を含む難燃性付与用複合材料を樹脂等の高分子材料 (難燃性付与対象材料) に複合化した高分子複合材料は、高い難燃性を示すとともに、複合化前の樹脂特性 (対象材料本来の特性) がほぼ変化しない難燃性高分子複合材料となることが分かる。

【0044】

なお、本明細書において「主成分」あるいは「主体とする」とは、特に断りがないかぎり、最も重量含有率の高くなる成分を意味するものとして用いた。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の難燃性付与用複合材料を複合した難燃性高分子複合材料からなるマスターバッチの製造方法の一例を、マスターバッチ粒子の種々の形態とともに示す模式図。

【図2】

難燃性付与用複合材料の形態をいくつか例示して示す模式図。

【図3】

射出成形機の一例を示す断面模式図。

【図4】

射出成形により成形体を製造する一例を示す工程説明図。

【図5】

マスターバッチのいくつかの使用形態を示す説明図。

【図6】

二液混合型樹脂により本発明の難燃性付与用複合材料を複合した難燃性高分子複合材料を得る方法と、その適用形態をいくつか例示して示す説明図。

【図7】

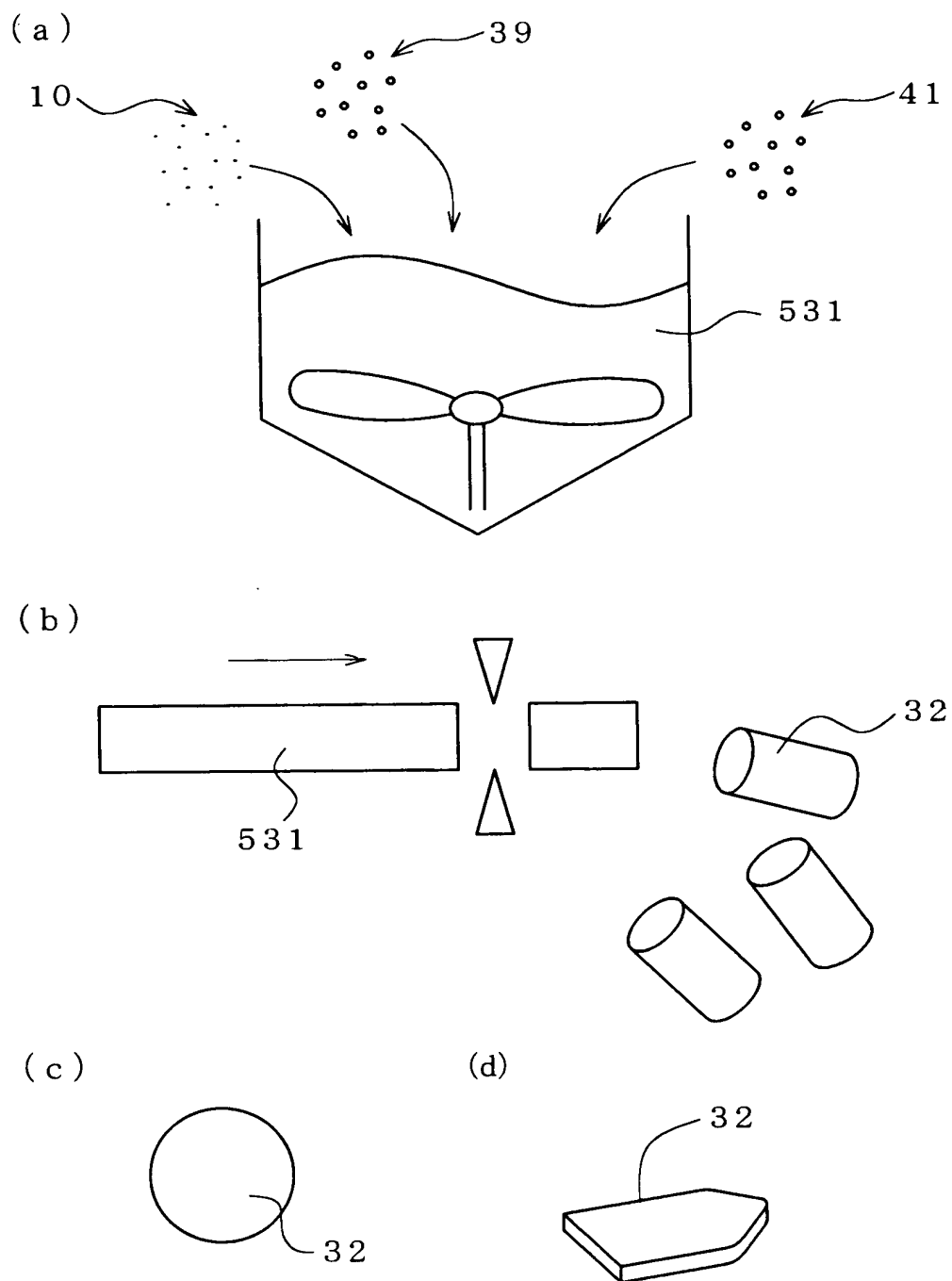
高分子材料基質の表面に難燃性付与用複合材料を定着する方法をいくつか例示して示す工程説明図。

【符号の説明】

- 1 0 硝酸アンモニウム粒子
- 3 9 水酸化アルミニウム粒子
- 5 0 難燃性付与対象材料

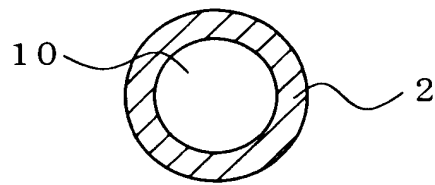
【書類名】 図面

【図1】

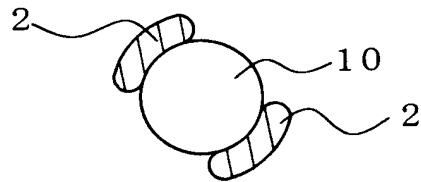


【図 2】

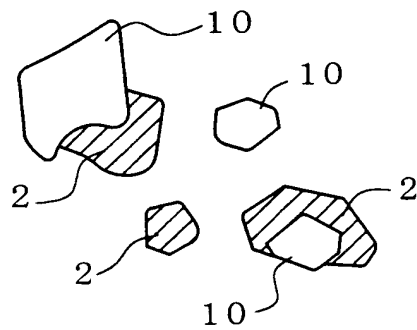
(a)



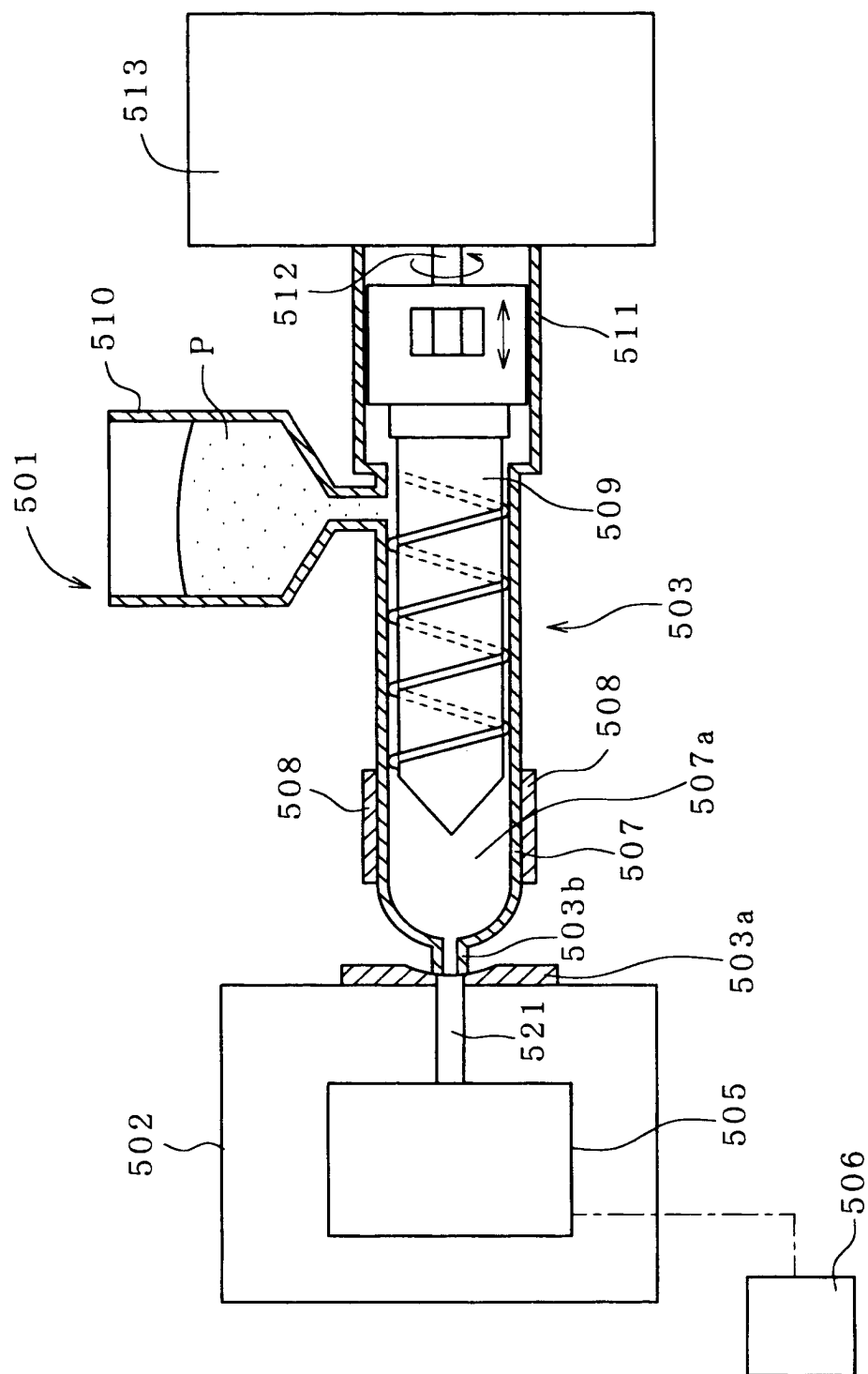
(b)



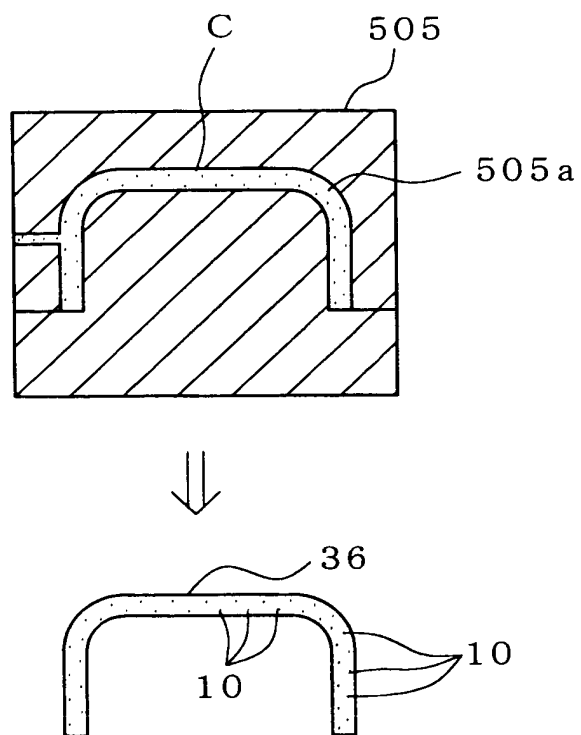
(c)



【図 3】

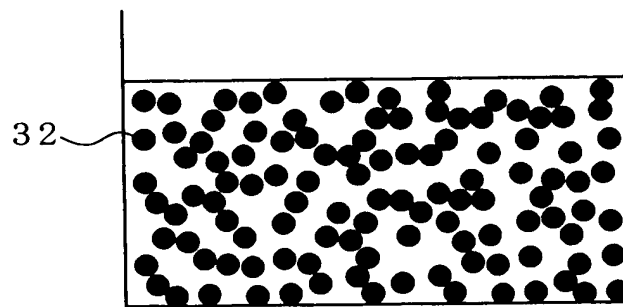


【図4】

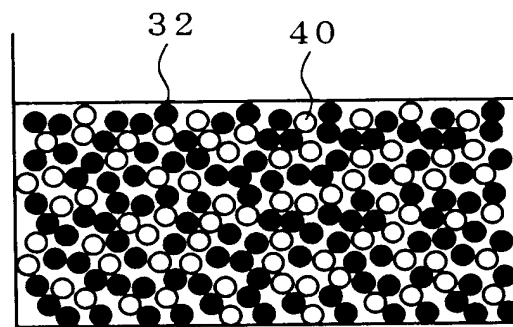


【図 5】

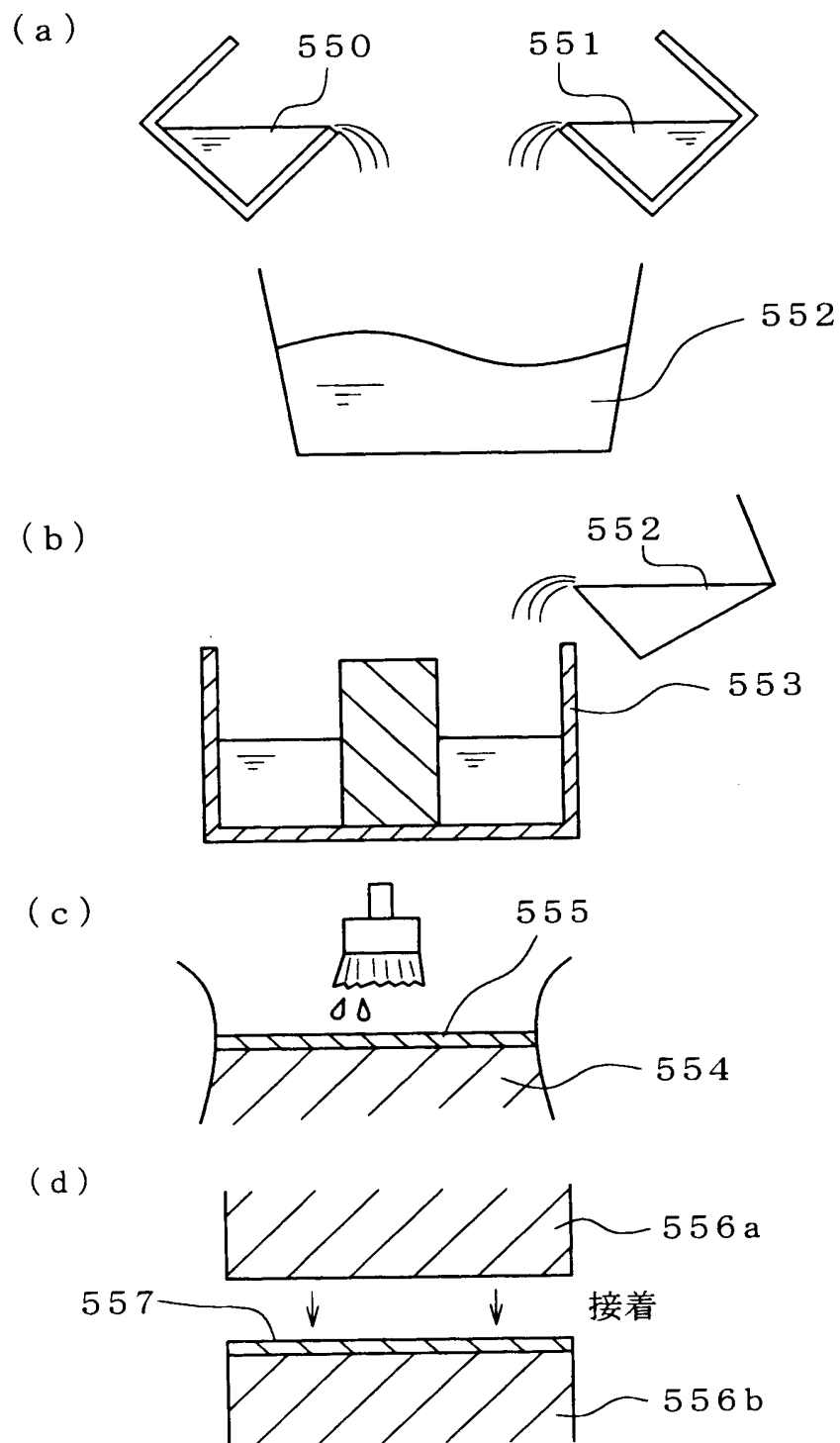
(a)



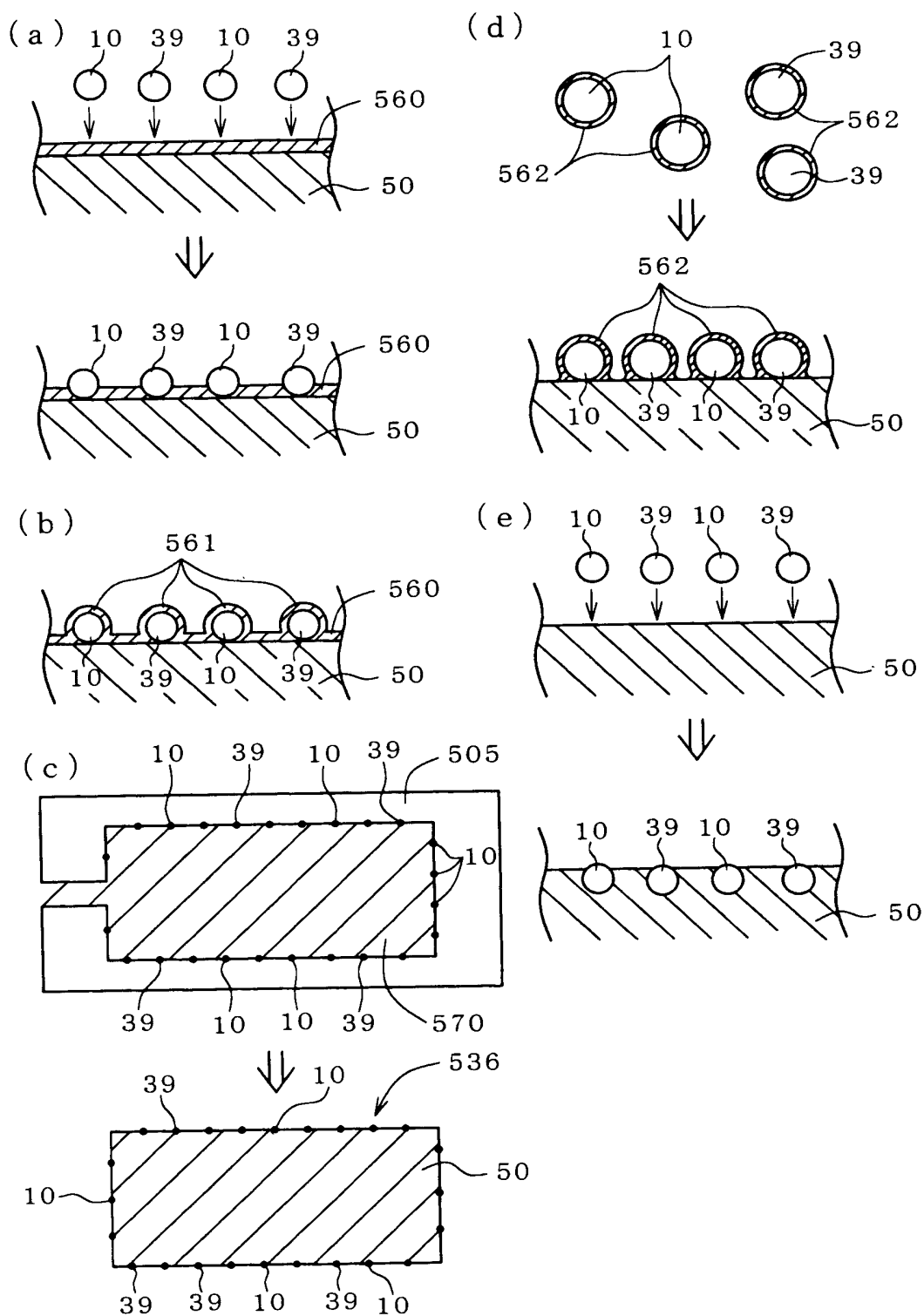
(b)



【図6】



【図 7】



特2001-194509

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低添加量で高い難燃性付与が可能であるとともに、樹脂等に添加した場合に樹脂物性の低下や、樹脂の変色を伴わない難燃性付与用複合材料を安価に提供する。

【解決手段】 難燃性付与用複合材料として、NO基又はNO_x（xは2以上の自然数）基を含む硝酸アンモニウム粉末10と、加熱により水を生成する水酸化アルミニウム粉末39とを、基質となるべき高分子材料41中に配合・混練し、コンパウンド531を得る。これを所定の成形法により成形した高分子複合材料は高い難燃性を示すものとなり、難燃性付与用複合材料を複合する前の高分子特性と大きく変化していない難燃性高分子複合材料となる。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000198477]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県名古屋市昭和区高辻町11番15号

氏 名 石塚硝子株式会社